

**PHOTOCATALYST AND ITS PREPARATION**

Patent Number: JP10099694  
Publication date: 1998-04-21  
Inventor(s): ARIMA MOMOKO, YAMASHITA YOICHI, YOSHIDA KIYOHIDE,  
KAKIHANA MASATO, DOUMEN KAZUNARI  
Applicant(s): RIKEN CORP., KAKIHANA MASATO  
Requested Patent:  JP10099694  
Application Number: JP19960280240 19961001  
Priority Number (s):  
IPC:  
Classification: B01J35/02; B01J23/20; B01J23/648; B01J23/847; C01B3/02  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a highly active photocatalyst which consists of a laminar composite compound such as K<sub>4</sub> Nb<sub>6</sub> O<sub>17</sub> having a uniform composition and texture and to provide a method for preparing the photocatalyst.

**SOLUTION:** The compound of group VA elements, a ligand and the compound of alkali metallic elements are mixed with a solvent and the mixture is agitated while heating it at 353-423 K. Esterification reaction is advanced and gelatification is caused. The mixture is heated at <=620 K to remove excess solvent and/or an organic component and heat-treated at 600-800 K. Thereafter, the mixture is pulverized to produce precursor powder. Precursor powder is heat-treated at 773-1200 K to produce powder of a laminar compound consisting of the alkali metallic elements and the group VA elements. At least one kind selected from a group consisting of Ni, Pt, Ir, Ru and oxides thereof is carried on powder of the laminar compound at 0.1-5wt.% (in terms of metallic element).

---

Data supplied from the esp@cenet database - l2



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-99694

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51) Int.Cl.<sup>®</sup> 課別記号

B 0 1 J	35/02
	23/20
	23/648
	23/847
C 0 1 B	3/02

F I		
B 0 1 J	35/02	J
	23/20	M
C 0 1 B	3/02	Z
B 0 1 J	23/64	1 0 2
	23/84	3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-280240

(22)出願日 平成8年(1996)10月1日

(71)出願人 000139023  
株式会社リケン  
東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(71)出願人 596152590  
垣花 健人  
神奈川県横浜市青葉区松風台45-10-306

(72)発明者 有馬 百子  
埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内

(72)発明者 山下 洋市  
埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内

(74)代理人 弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 均一な組成・組織を有する  $K_4Nb_6O_{17}$  等の層状複合化合物からなる高活性な光触媒とそれを製造する方法を提供する。

【解決手段】 溶媒に 5 A 族元素の化合物と配位子とアルカリ金属元素の化合物とを混合し、353 ~ 423 K に加熱しながら攪拌し、エステル化反応を進行させてゲル化させ、620 K 以下で加熱して過剰な溶媒及び/又は有機成分を除去し、600 ~ 800 K で熱処理した後、粉碎して前駆体粉末を生成し、773 ~ 1200 K で熱処理して、アルカリ金属元素と 5 A 族元素からなる層状化合物の粉末を生成し、前記層状化合物の粉末に Ni、Pt、Ir、Ru 及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上を 0.1 ~ 5 重量% (金属元素換算) 搅持させてなる光触媒である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni、Pt、Ir、Ru及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上をアルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物に担持させてなる光触媒を製造する方法において、

- (1) 水、過酸化水素、一価アルコール及び多価アルコールからなる群から選ばれた一種以上の溶媒に、(a) 5A族元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物と、(b) カルボン酸、アセチルアセトン、ジアミン類及びビリジン類からなる群から選ばれた一種以上の配位子と、(c) アルカリ金属元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物とを混合し、
- (2) 得られた溶液を353～423Kに加熱しながら攪拌し、エステル化反応を進行させてゲル化させ、
- (3) 得られたゲルを620K以下で加熱して過剰な溶媒及び／又は有機成分を除去し、
- (4) 600～800Kで熱処理した後、粉碎して前駆体粉末を生成し、
- (5) 前記前駆体粉末を773～1200Kで熱処理してアルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物の粉末を生成し、
- (6) 前記層状化合物の粉末にNi、Pt、Ir、Ru及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上を0.1～5重量%（金属元素換算）担持させることを特徴とする方法。

【請求項2】 請求項1に記載の製造方法において、前記アルカリ金属元素はLi、Na、K、Rb、Csからなる群から選ばれたものであり、前記5A族元素はV、Nb、Taからなる群から選ばれたものであることを特徴とする方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の製造方法において、前記一価アルコールはメタノール、エタノール、イソブロパノール及びブタノールからなる群から選ばれたものであり、前記多価アルコールはエチレングリコール、プロピレングリコール及びブチレングリコールからなる群から選ばれたものであることを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の製造方法において、前記5A族元素のアルコキシドはメトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド及びn-ブトキシドからなる群から選ばれたものであり、前記5A族元素の無機酸塩は塩化物及び／又は硫酸塩であることを特徴とする方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法において、前記カルボン酸はクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸、トリカルバリル酸、コハク酸、しゅう酸及び酢酸からなる群から選ばれたものであり、前記ジアミン類はエチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-プロパンジアミン及び1,3-プロパンジアミンからなる群から選ばれたものであることを特徴と

する方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法において、前記アルカリ金属元素のアルコキシドはメトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド及びn-ブトキシドからなる群から選ばれたものであり、前記アルカリ金属元素の無機酸塩は炭酸塩、塩化物及び硝酸塩からなる群から選ばれたものであることを特徴とする方法。

【請求項7】 アルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物にNi、Pt、Ir、Ru及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上を0.1～5重量%担持させてなる光触媒において、前記アルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物は

- (1) 水、過酸化水素、一価アルコール及び多価アルコールからなる群から選ばれた一種以上の溶媒に、(a) 5A族元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物と、(b) カルボン酸、アセチルアセトン、ジアミン類及びビリジン類からなる群から選ばれた一種以上の配位子と、(c) アルカリ金属元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物とを混合し、
- (2) 得られた溶液を353～423Kに加熱しながら攪拌し、エステル化反応を進行させてゲル化させ、
- (3) 得られたゲルを620K以下で加熱して過剰な溶媒及び／又は有機成分を除去し、
- (4) 600～800Kで熱処理した後、粉碎して前駆体粉末を生成し、
- (5) 前記前駆体粉末を773～1200Kで熱処理して製造されたものであることを特徴とする光触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光エネルギーを用いて水を分解することにより水素を製造するのに好適な光触媒及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、半導体を電極として用い、水を光分解することにより水素を製造する方法が発見され（NATURE, 238, pp.37(1972)）、重要な光エネルギーの変換方法の一つとして提案されている。それらの方法に使用される光触媒の中でも、ニッケル酸化物を担持した層状化合物K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>は生成物である水素と酸素が水分解反応の進行をほとんど阻害せず、反応収率が高いという利点を有する（K. Domen, A. Kudo, A. Shinozuka, A. Tanaka, K. Maruya and T. Onishi, J. Chem. Soc. Chem. Commun., pp. 359(1994)）。

【0003】しかし、従来の光触媒の収率はまだ十分ではなく、実用化に向けて更に改良を続けなければならない。本発明者等は層状化合物であるK<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>等のアルカリ金属元素と5A族元素からなる層状複合化合物

の改良に着目した。光触媒用  $K_4Nb_6O_{17}$  の製造方法として、酸化ニオブと炭酸カリウムを所定のモル比で混合し、1300°Cの高温度で焼成する固相法が知られている（特開昭61-197033号）。しかし、固相法では反応は完全ではなく、酸化ニオブと炭酸カリウムの未反応粒子が残留するという問題がある。酸化ニオブと炭酸カリウムが反応して  $K_4Nb_6O_{17}$  合成が進行するためには、K成分とNb成分が固体の中を拡散して互いに接触しなければならない。この拡散速度を大きくするために高温での熱処理を繰り返す必要がある。しかし、高温での熱処理は粒成長を促進させ、得られる  $K_4Nb_6O_{17}$  粉末の比表面積を著しく低下させるため、十分な触媒特性を得られない。また、高温での熱処理は成分の蒸発を招き、最終的に均一な組成や組織を有する  $K_4Nb_6O_{17}$  を作製することは困難である。

【0004】このような事情に鑑み、より高い活性を有する光触媒、特に表面積が大きく、かつ均一組織を有する  $K_4Nb_6O_{17}$  等の層状複合化合物を製造する方法が求められている。

【0005】したがって、本発明の目的は、従来の製造方法の欠点を解決し、均一な組成・組織を有する  $K_4Nb_6O_{17}$  等の層状複合化合物からなる高活性な光触媒とそれを製造する方法を提供することである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、5A族元素及びアルカリ金属元素を安定な錯体として溶液中に分散させ、この5A族元素及びアルカリ金属元素の錯体の周囲を重合反応によってポリマー化して均一なポリマー錯体を形成し、このポリマー錯体の熱分解により層状複合化合物を生成することにより、低温で層状複合化合物を製造できるとともに、得られた層状複合化合物は均一な組成及び組織と高い表面積を有することを発見し、また得られた層状複合化合物にNi、Pt、Ir、Ru又はそれらの酸化物を担持させると、高い光触媒活性を有する光触媒が得られることを発見し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明の方法は、Ni、Pt、Ir、Ru及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上をアルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物に担持させてなる光触媒を製造する方法であつて、

- (1) 水、過酸化水素、一価アルコール及び多価アルコールからなる群から選ばれた一種以上の溶媒に、(a) 5A族元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物と、(b) カルボン酸、アセチルアセトン、ジアミン類及びビリジン類からなる群から選ばれた一種以上の配位子と、(c) アルカリ金属元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物とを混合し、
- (2) 得られた溶液を353～423Kに加熱しながら攪拌し、エステル化反応を進行させてゲル化させ、

し、エステル化反応を進行させてゲル化させ、

- (3) 得られたゲルを620K以下で加熱して過剰な溶媒及び/又は有機成分を除去し、
- (4) 600～800Kで熱処理した後、粉碎して前駆体粉末を生成し、
- (5) 前記前駆体粉末を773～1200Kで熱処理してアルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物の粉末を生成し、
- (6) 前記層状化合物の粉末にNi、Pt、Ir、Ru及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上を0.1～5重量%（金属元素換算）担持させることを特徴とする。

【0008】また、本発明の光触媒はアルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物にNi、Pt、Ir、Ru及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上を0.1～5重量%担持させてなり、前記アルカリ金属元素と5A族元素からなる層状化合物は

- (1) 水、過酸化水素、一価アルコール及び多価アルコールからなる群から選ばれた一種以上の溶媒に、(a) 5A族元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物と、(b) カルボン酸、アセチルアセトン、ジアミン類及びビリジン類からなる群から選ばれた一種以上の配位子と、(c) アルカリ金属元素のアルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上の化合物とを混合し、
- (2) 得られた溶液を353～423Kに加熱しながら攪拌し、エステル化反応を進行させてゲル化させ、
- (3) 得られたゲルを620K以下で加熱して過剰な溶媒及び/又は有機成分を除去し、
- (4) 600～800Kで熱処理した後、粉碎して前駆体粉末を生成し、
- (5) 前記前駆体粉末を773～1200Kで熱処理して製造されたものであることを特徴とする。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

##### [1] 原料

###### (a) 5A族元素の化合物

5A族元素はV、Nb、Taから選ばれたものである。中でもNbが特に好ましい。5A族元素の化合物としては、アルコキシド、無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上を用いる。5A族元素のアルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド及びn-ブロキシドからなる群から選ばれたものであり、パナジルトリエトキシド( $VO(OCH_2H_5)_3$ )、ニオブトリエトキシド、タンタルペンタプロポキシド等を使用するのが好ましい。5A族元素の無機酸塩としては、塩化物、硫酸塩等、有機酸塩としては、しづう酸塩、酢酸塩等が挙げられる。その中で、塩化バナジウム、塩化ニオブ、塩化タンタル等の塩化物及び/又はしづう酸ニオブ、しづう酸バナジウム、酢酸ニ

オブ等の有機酸塩を使用するのが好ましい。

#### 【0010】(b) 配位子

配位子としては、カルボン酸、アセチルアセトン、ジアミン類、ピリジン類、ビビリジンからなる群から選ばれた一種以上を使用する。配位子を添加することにより、チタン及びバリウムの安定な錯体を形成させることができる。カルボン酸としては、①クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸等の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、②トリカルバリル酸、コハク酸、しゅう酸、酢酸等のカルボン酸等を使用するのが好ましい。ジアミン類としては、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン等を使用するのが好ましい。またピリジン類としては、ピリジン、ビビリジン等を使用するのが好ましい。これらの配位子の中では、クエン酸が特に好ましい。

#### 【0011】(c) アルカリ金属元素の化合物

アルカリ金属元素はLi、Na、K、Rb、Csからなる群から選ばれたものである。アルカリ金属元素化合物としては、アルコキシド、有機酸塩及び無機酸塩からなる群から選ばれた一種以上を使用する。アルカリ金属元素のアルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド及びn-ブトキシドからなる群から選ばれたものであり、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド等を使用するのが好ましい。またアルカリ金属元素の無機酸塩としては、炭酸塩、塩化物、硝酸塩等が挙げられ、特に炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等の炭酸塩が特に好ましい。有機酸塩としては、酢酸塩、しゅう酸塩等が挙げられる。

#### 【0012】(d) 溶媒

成分(a)乃至(c)を添加する溶媒としては、水、過酸化水素、一価アルコール及び多価アルコールからなる群から選ばれた一種以上を使用する。一価アルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等が好ましく、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等が好ましい。中でも、エチレングリコール、ブロピレングリコール等が特に好ましい。

#### 【0013】[2] 層状複合化合物の製造方法

5A族元素の例としてニオブ、アルカリ金属元素の例としてカリウムを挙げて層状複合化合物 $K_4Nb_6O_{17}$ の製造方法を説明するが、それ以外の元素についても同様な方法で製造することができる。

#### 【0014】(1) 混合・攪拌工程

まず、溶媒に(a)ニオブ化合物、(b)配位子及び(c)カリウム化合物を添加し、攪拌しながら混合する。各成分の添加順序は(a)→(b)→(c)の順とするのが好ましい。

#### 【0015】ニオブ化合物1モルを基準として、溶媒量

は10~100モルであり、好ましくは20~50モルである。溶媒量が10モル未満であると、得られる $K_4Nb_6O_{17}$ の組成の均一化が困難である。逆に溶媒量が100モルを超えると、混合溶液が希薄すぎる。

【0016】ニオブ化合物1モルを基準として、配位子の添加量は2~10モルであり、好ましくは4~8モルである。配位子の添加量が2モル未満であると、ニオブの安定な錯体が得られない。また配位子量が10モルを超えてさらなる促進効果は得られない。

【0017】カリウム化合物の添加量は $K_4Nb_6O_{17}$ の組成が得られるように設定する。

【0018】各成分を上記配合比で混合し、300~373Kの温度(好ましくは室温)で2~5時間攪拌すると、透明な溶液が得られる。この過程で、ニオブ及びカリウムが配位子と安定な錯体を形成する。

#### 【0019】(2) エステル化反応工程

次に、前記透明溶液を353~423Kに加熱しながら攪拌し、配位子と溶媒とのエステル化反応を進行させてゲル化させる。このエステル化反応によって高分子錯体が生成される。反応時間は3~20時間とするのが好ましい。

#### 【0020】(3) 加熱工程

得られたゲルを620K以下、特に500~600Kの温度で加熱し、過剰な溶媒及び/又は有機成分を除去する。なお、好ましい加熱時間は2~5時間である。

#### 【0021】(4) 前熱処理工程

続いて、600~800K、好ましくは600~700Kの温度で、2~5時間熱処理し、前駆体として黒色粉末を得る。この前駆体をメノウ乳鉢等により軽く粉碎する。

#### 【0022】(5) 後熱処理工程

得られた前駆体粉末を773~1200K、特に800~1100Kの温度で熱処理して $K_4Nb_6O_{17}$ の粉末を得る。なお、好ましい熱処理時間は2~5時間である。このよう得られた光触媒用 $K_4Nb_6O_{17}$ は未反応分が少なく、均一な組成及び組織を有する。

#### 【0023】[3] 光触媒の製造方法

得られた $K_4Nb_6O_{17}$ 等の層状複合化合物に含浸法、固相反応等の公知の方法により、Ni、Pt、Ir、Ru及びそれらの酸化物からなる群より選ばれた一種以上の光触媒活性種を担持する。好ましい担持方法は含浸法である。含浸法では、光触媒活性種の塩化物、硝酸塩等の化合物の水溶液を用いて $K_4Nb_6O_{17}$ に含浸させた後、323~423Kで約2~5時間乾燥して、750K以下、好ましくは600~750K以下でかつ還元性雰囲気及び/又は酸化雰囲気下で2~5時間焼成する。焼成温度が750Kを超えると、粒成長が進行するので好ましくない。

【0024】本発明の光触媒における触媒活性種の含有量は0.1~5重量% (金属元素換算値) であるのが好ましく、0.8~1.5重量% (金属元素換算値) であるのが特に好ましい。

【0025】以上は $K_4Nb_6O_{17}$ を例に層状化合物の製造方法を説明したが、それ以外の層状化合物についても同じ方法で製造することができる。層状化合物の一例として、 $KTiNb_5$ 、 $KLanNb_2O_7$ 、 $KCa_2Nb_3O_{10}$ 等が挙げられる。

【0026】以上のように得られる本発明の光触媒は従来のものに比べ高い活性を有する。その原因は層状複合化合物 $K_4Nb_6O_{17}$ の比表面積が従来より大きく、その中に電化分離を阻害する未反応成分が実質的に存在しないことにあるものと考えられるが、 $K_4Nb_6O_{17}$ の電荷発生速度が増加したのか、あるいは $K_4Nb_6O_{17}$ から $Ni$ 等の触媒活性種への電荷伝達速度が増加したのか等の詳細についてはまだ分かっていない。

### 【0027】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

エタノールに塩化ニオブ( $NbCl_5$ )、クエン酸(無水)、炭酸カリウム、エチレングリコールを、順次0.12:1:0.04:4のモル比で配合し、混合・攪拌することによりカリウム及びニオブのクエン酸錯体が形成され、透明な溶液を得た。この溶液を385Kに加熱・攪拌し、クエン酸とエチレングリコールとのエステル化反応を行なわせた。約5時間後、黄色の発泡高分子状ゲルが得られた。このゲルを550K(600K以下)で加熱して、過剰な溶媒及び有機成分を除去した後、630Kで2時間熱処理した。次いで、テフロン棒により10分間粉碎することにより黒色粉末状の前駆体を得た。この前駆体を873K(773K以上)で2時間熱処理して、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶を製造した。この生成物のX線回折分析(X線回折分析装置MP3VAシステム、マック・サイエンス社製)を行なった結果、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶が確認され、また酸化ニオブ等の未反応粒子による結晶構造が見られなかった。

【0028】蒸留水に塩化ニッケルを $Ni$ が $K_4Nb_6O_{17}$ の1重量%になるように秤量して加え、溶解させた。上記 $K_4Nb_6O_{17}$ 粉末をこの溶液に加えて混合攪拌した。均一に分散させた後、50~80°Cで加熱攪拌し、水分を蒸発させて、乾固した試料を373°Cで3時間乾燥させた。そして、空気中で673K、3時間熱処理し、光触媒を得た。この触媒をBET法で測定したところ、表面積は35m<sup>2</sup>/gであった。

【0029】この触媒1gを純水1.4リットルに添加し、高圧水銀ランプ(400W、 $h\nu \geq 290\text{ nm}$ )を照射して、水分解反応によって生成される酸素、水素をガスクロマトグラフで定量した。

ロマトグラフで定量した。酸素と水素の生成量のモル比がほぼ1:2であり、水の完全分解が見られた。水素及び酸素の発生量を表1に示す。

#### 【0030】比較例1

酸化ニオブ粉末(平均粒径: 2μm)と炭酸カリウム粉末(平均粒径: 10μm)を3:1のモルで混合した後、固相法によりそれぞれ1300Kで5時間焼成し、 $K_4Nb_6O_{17}$ を得た。実施例1と同様にX線回折分析を行なった結果、 $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶の形成が認められるが、酸化ニオブと炭酸カリウムの残存が確認された。

【0031】蒸留水に硝酸ニッケルを $Ni$ が $K_4Nb_6O_{17}$ の1重量%になるように秤量して加え、溶解させた。上記 $K_4Nb_6O_{17}$ 粉末をこの溶液に加えて混合攪拌した。均一に分散させた後、50~80°Cで加熱攪拌し、水分を蒸発させて、乾固した試料を100°Cで24時間乾燥させた。そして、水素と窒素の混合ガス(水素ガス/窒素ガス=2/98)を流しながら(流量250ml/min)、500°Cで2時間還元処理した後、空気中で475°C、7時間熱処理し、光触媒を得た。この触媒をBET法で測定したところ、表面積は4.7m<sup>2</sup>/gであった。

【0032】実施例1と同じ方法で、この触媒1gを純水1.4リットルに添加し、高圧水銀ランプ(400W、 $h\nu \geq 290\text{ nm}$ )を照射して、水分解反応によって生成される酸素、水素をガスクロマトグラフで定量した。水素及び酸素の発生量を表1に示す。

【0033】表1 水の光分解における水素及び酸素の生成量

(単位: μmol/h)

例No	水素生成量	酸素生成量
実施例1	202	102
比較例4	63	31

【0034】表1から分かるように、同じく $Ni$ を触媒活性種として用いた実施例1及び比較例1では、本発明の $K_4Nb_6O_{17}$ に担持した実施例1の光触媒の活性が、従来固相法で製造された $K_4Nb_6O_{17}$ に担持した比較例1の触媒の活性の3倍以上であった。

#### 【0035】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法は錯体重合により $K_4Nb_6O_{17}$ を製造するので、得られる $K_4Nb_6O_{17}$ には未反応成分が残存しておらず、組成及び組織が非常に均一である。また、低温で光触媒用 $K_4Nb_6O_{17}$ を製造することができるので、低製造コストという利点が得られる。さらに、上記 $K_4Nb_6O_{17}$ を用いた本発明の光触媒は高い触媒活性を有し、水の光分解に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 清英  
埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会  
社リケン熊谷事業所内

(72)発明者 垣花 真人  
神奈川県綾瀬市寺尾中1-6-12  
(72)発明者 堂免 一成  
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工  
業大学資源化学研究所内